

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-234107

(43)Date of publication of application : 22.08.2003

(51)Int.Cl.

H01M 6/06

H01M 4/06

H01M 4/50

H01M 4/52

(21)Application number : 2002-030515

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.2002

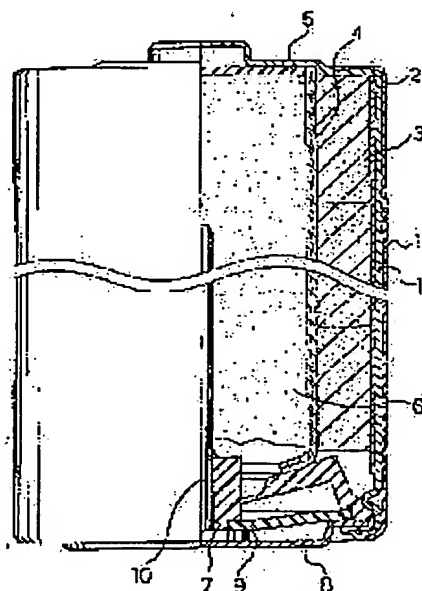
(72)Inventor : NOYA SHIGETO
MUKAI YASUO
FUJIWARA KYOKO
MOTOTANI YUJI
IZUMI HIDEKATSU

(54) ALKALINE CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline cell in which a strong load discharge performances can be maintained after a long term storage at high temperatures with regard to improvement of the alkaline cell in which manganese dioxide and oxy-nickel hydroxide are used as the positive electrode active material.

SOLUTION: This cell has a positive electrode binder containing the manganese dioxide and oxy-nickel hydroxide as the active material, has a negative electrode containing zinc as the active material, and has an alkaline electrolytic solution, and electric potential of the manganese dioxide is made to be 270 mV or more (vs. Hg/HgO (40 wt.% KOH)).



1 正極ケース 3 下電極とベアリング
2 正極電極体 6 ギル状負極

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-234107

(P2003-234107A)

(43) 公開日 平成15年8月22日 (2003.8.22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|------------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 6/06 | | H 0 1 M 6/06 | C 5 H 0 2 4 |
| 4/06 | | 4/06 | D 5 H 0 5 0 |
| 4/50 | | 4/50 | E |
| 4/52 | | 4/52 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2002-30515(P2002-30515)

(22) 出願日 平成14年2月7日 (2002.2.7)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 野矢 重人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 向井 保雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

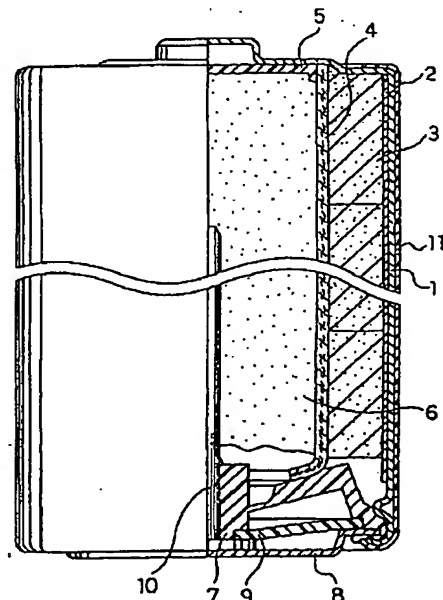
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質として二酸化マンガンのようなオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ電池の改良に関するものであり、高温で長期間保存した後も強負荷放電性能を維持し得るアルカリ電池を提供する。

【解決手段】 二酸化マンガンのようなオキシ水酸化ニッケルを活性物質として含有する正極合剤、亜鉛を活性物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記二酸化マンガンの電位が270mV以上 (v s. Hg/HgO (4.0wt% KOH)) とする。



- | | |
|---------|------------|
| 1 正極ケース | 3 正極合剤ペレット |
| 2 黒鉛装填膜 | 6 ゲル状負極 |

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化マンガンを活物質として含有する正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記二酸化マンガンの電位が270mV以上（v s. Hg/HgO（40wt% KOH））であることを特徴とするアルカリ電池。

【請求項2】 前記正極合剤が二酸化マンガンを20～90質量%およびオキシ水酸化ニッケルを10～80質量%からなる請求項1記載のアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極活物質として二酸化マンガンを活物質として含有する正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記二酸化マンガンの電位が270mV以上（v s. Hg/HgO（40wt% KOH））であることを特徴とする。前記正極合剤は二酸化マンガンを20～90重量%およびオキシ水酸化ニッケルを10～80重量%からなることが好ましい。

【0002】

【従来の技術】 例えばアルカリ乾電池などのアルカリ電池は、正極端子を兼ねる正極ケースの中に、正極ケースに密着して円筒状の正極合剤を配置し、その中央にセパレータを介してゲル状負極を配置した構造を有する。近年、これらの電池が使用される機器の負荷は大きくなり、そのため強負荷放電性能に優れる電池が要望されている。そこで、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合することによって、強負荷放電性能に優れた電池を作製することが検討されている（例えば、特開2001-015106号公報）。

【0003】

二酸化マンガンの標準単極電位 = 0.15 V (v s. NHE (25℃))

(1)

オキシ水酸化ニッケルの標準単極電位 = 0.49 V (v s. NHE (25℃))

(2)

【0006】 したがって、保存後の電池に強負荷放電特性を維持させるためには、二酸化マンガンを活物質として含有する正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記二酸化マンガンの電位が270mV以上（v s. Hg/HgO（40wt% KOH））であることを特徴とする。前記正極合剤は二酸化マンガンを20～90重量%およびオキシ水酸化ニッケルを10～80重量%からなることが好ましい。

【0007】 オキシ水酸化ニッケルのアルカリ水溶液中の電位は370～410mV（v s. Hg/HgO（40wt% KOH））であるのに対して、通常使用されるアルカリ電池用の電解二酸化マンガンの電位は240～270mV（v s. Hg/HgO（40wt% KOH））である。この二酸化マンガンを硫酸等で処理をすると二酸化マンガ粒子表面の低級マンガ酸化物が溶解し、270mV以上（v s. Hg/HgO（40wt% KOH））の二酸化マンガが得られる。270mV以上の（v s. Hg/HgO（40wt% KOH））二酸化マンガを用いることにより、オキシ水酸化ニッケルとの電位差を小さくでき、上記酸化還元反応を抑制できる。正極合剤が、二酸化マンガを20～90重量%およびオ

*【発明が解決しようとする課題】 1. 正極活物質として二酸化マンガンを活物質として含有する正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記二酸化マンガンの電位が270mV以上（v s. Hg/HgO（40wt% KOH））であることを特徴とする。前記正極合剤は二酸化マンガを20～90重量%およびオキシ水酸化ニッケルを10～80重量%からなることが好ましい。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明のアルカリ電池は、二酸化マンガを20～90重量%およびオキシ水酸化ニッケルを10～80重量%からなることが好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】 正極活物質として二酸化マンガを20～90重量%およびオキシ水酸化ニッケルを10～80重量%からなることが好ましい。

キシ水酸化ニッケルを10～80重量%からなる、初度および高温保存後の放電性能に優れる。特に、二酸化マンガを20～80重量%およびオキシ水酸化ニッケルを20～80重量%からなる、初度の放電性能に優れる。

【0008】

【実施例】 図1は本発明の一実施例に係るアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。この電池は、以下のようにして製造される。正極ケース1は、ニッケルメッキされた鋼からなる。この正極ケース1の内面には、黒鉛塗装膜2が形成されている。この正極ケース1の内部に、二酸化マンガとオキシ水酸化ニッケルを主成分として含む短筒状の正極合剤ペレット3を複数個挿入し、ケース内において再加圧することによりケース1の内面に密着させる。そして、この正極合剤ペレット3の内側にセパレータ4と絶縁キャップ5を挿入した後、セパレータ4と正極合剤ペレット3を湿潤させる目的で電解液を注液する。電解液には、例えば40重量%の水酸化カリウム水溶液を用いる。注液後、セパレータ4の内側にゲル状負極6を充填する。ゲル状負極6は、例えばゲル

化剤のポリアクリル酸ソーダ、アルカリ電解液、および負極活物質の亜鉛粉末からなる。次に、樹脂製封口板7、負極端子を兼ねる底板8、および絶縁ワッシャー9と一体化された負極集電体10を、ゲル状負極6に差し込む。そして正極ケース1の開口端部を樹脂封口板7の端部を介して底板8の周縁部にかしめつけて、正極ケース1の開口部を密着する。次いで、正極ケース1の外表面に外装ラベル11を被覆する。こうしてアルカリ電池が完成する。

【0009】(実施例1) 東ソー(株)製アルカリ電池用電解二酸化マンガ HH-PF (MnO₂純度: 91%以上、マイクロトラック法による平均粒径: 約40 μm、pH (JIS): 3.0~4.0、単極電位: 255 ± 15 mV (vs. Hg/HgO (40 wt% KOH)) を60℃、5 wt%の硫酸水溶液にスラリー濃度100 g/lとなるように添加した。次いで、この「スラリー」を60℃、1時間、攪拌した後、電解二酸化マンガンを濾別、水洗、水酸化ナトリウム水溶液による中和および再水洗を行い、「電位の高い電解二酸化マンガナ」を得た。(前記「」内の行程を高電位化行程とする。) このようにして得た二酸化マンガンの単極電位を水銀/酸化水銀電極(40 wt% KOH)を参照電極として測定した。また、この二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルおよび黒鉛を重量比50:50:5の割合で配合し、そして、活物質(二酸化マンガおよびオキシ水酸化ニッケル)100重量部に対して、電解液1重量部を混合した後、ミキサーで攪拌・混合して一定粒度に整粒した。得られた粒状物を中空円筒形に加圧成型して正極合剤Aを作製した。電解液には、40重量%の水酸化カリウム水溶液を用いた。得られた正極合剤Aを用いて、図1に示す単3サイズのアルカリ電池1を組み立てた。このアルカリ電池を電池Aとする。初度および60℃で7日間保存後の電池を、それぞれ20℃で1000*

| | 電池 No. | 硫酸濃度 (wt%) | 二酸化マンガンの単極電位 (mV) | 放電持続時間 (比) | | 保存後残存率 (B/A) × 100 |
|-------|--------|------------|-------------------|------------|----|--------------------|
| 実施例 1 | A | 5 | 272 | 102 | 74 | 73 |
| | B | 10 | 281 | 103 | 77 | 76 |
| 実施例 2 | C | 15 | 288 | 102 | 81 | 79 |
| | D | 20 | 297 | 100 | 81 | 81 |
| | E | 30 | 312 | 97 | 79 | 81 |
| 実施例 3 | G | 5 | 283 | 104 | 82 | 79 |
| 比較例 1 | F | 5 | 254 | 100 | 71 | 71 |

(終止電圧 0.9 V)

【0014】表1から明らかなように、270 mV以上 (vs. Hg/HgO (40 wt% KOH)) の電位を有する二酸化マンガを用いた電池A~Eは、270 mV以下 (vs. Hg/HgO (40 wt% KOH)) の電位を有する二酸化マンガを用いた電池Fよりも高温保存した後の放電性能が向上する。さらには、処理を行う硫酸水溶液の濃度が濃くなればなるほど、得られる二酸化マンガンの電位は高くなるとともに、保存後の残存率も高くなる。また、理由は明らかではないが、電池A~Dの初度の放電持続時間は電池Fより長くなるが、電

*mWの定電力で連続放電させ、電圧が終止電圧0.9 Vに至るまでの放電持続時間を測定した。

【0010】(実施例2) 5 wt%の硫酸水溶液の代わりに10 wt%、15 wt%、20 wt%および30 wt%の硫酸水溶液を用いたほかは、実施例1と同様(高電位化工程を含む)にして、電解二酸化マンガb、c、dおよびe、ならびに正極合剤B、C、DおよびEを作製し、アルカリ電池B、C、DおよびEを組み立て、電解二酸化マンガンの単極電位および放電持続時間を測定した。

【0011】(比較例1) 東ソー(株)製アルカリ電池用電解二酸化マンガ HH-PF とオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を重量比50:50:5の割合で配合し、実施例1と同様にして正極合剤fを作製した。そして、この正極合剤を用い、実施例1と同様にしてアルカリ電池Fを組み立て、放電持続時間を測定した。

【0012】(実施例3) 東ソー(株)製アルカリ電池用電解二酸化マンガ HH-TF (MnO₂純度: 91%以上、マイクロトラック法による平均粒径: 約40 μm、pH (JIS): 3.0~4.0、単極電位: 275 ± 15 mV (vs. Hg/HgO (40 wt% KOH)) とオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を重量比50:50:5の割合で配合し、実施例1と同様(高電位化工程を含む)にして正極合剤gを作製した。そして、この正極合剤を用い、実施例1と同様にしてアルカリ電池Gを組み立て、放電持続時間を測定した。表1に電池A~Gの電解二酸化マンガンの単極電位および放電持続時間を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池Fの初度の放電持続時間を100として示した。

【0013】

【表1】

池Eでは低下した。

【0015】次に、正極合剤中のオキシ水酸化ニッケルの添加量を検討した。

【0016】(比較例2) 東ソー(株)製アルカリ電池用電解二酸化マンガ HH-PF とオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表2に示す配合比で混合し、実施例1と同様(高電位化工程を含まず)にして正極合剤を作製して、電池No. 1~8を組み立てた。

【0017】電池No. 1~8について、初度および60℃で7日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同

様にして測定した。表2にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池No. 1の初度の放電持続時間を100として示す*

*た。

【0018】

【表2】

| 電池 No. | 正極合剤比(重量) | | | 放電持続時間比 | | 保存後残存率 (B/A) X 100 |
|-----------|------------|----------------|----|---------|--------|-----------------------|
| | 二酸化 マンガ | オキシ水酸化 ニッケル | 黒鉛 | 初度(A) | 保存後(B) | |
| 1 | 100 | 0 | 5 | 100 | 92 | 92 |
| 2 | 95 | 5 | 5 | 102 | 89 | 87 |
| 3 | 90 | 10 | 5 | 107 | 91 | 85 |
| 4 | 80 | 20 | 5 | 116 | 94 | 81 |
| 5 | 50 | 50 | 5 | 138 | 98 | 71 |
| 6 | 20 | 80 | 5 | 147 | 90 | 61 |
| 7 | 10 | 90 | 5 | 157 | 83 | 53 |
| 8 | 0 | 100 | 5 | 161 | 79 | 49 |

(終止電圧0.9V)

【0019】(実施例3) 実施例2と同様にして15wt%硫酸水溶液で浸漬処理して得られた電解二酸化マンガとオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表3に示す配合比で混合し、実施例1と同様(高電位化工程を含む)にして正極合剤を作製し、電池No. 9~14を組み立てた。

※60℃で7日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同様にして測定した。表3にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池No. 1の初度の放電持続時間を100として示した。

【0021】

【表3】

| 電池 No. | 正極合剤比(重量) | | | 放電持続時間比 | | 保存後残存率 (B/A) X 100 |
|-----------|------------|----------------|----|---------|--------|-----------------------|
| | 二酸化 マンガ | オキシ水酸化 ニッケル | 黒鉛 | 初度(A) | 保存後(B) | |
| 9 | 95 | 5 | 5 | 105 | 93 | 89 |
| 10 | 90 | 10 | 5 | 111 | 101 | 91 |
| 11 | 80 | 20 | 5 | 120 | 104 | 87 |
| 12 | 50 | 50 | 5 | 141 | 111 | 79 |
| 13 | 20 | 80 | 5 | 148 | 101 | 68 |
| 14 | 10 | 90 | 5 | 156 | 86 | 55 |

(終止電圧0.9V)

【0022】(実施例4) 東ソー(株)製アルカリ電池用電解二酸化マンガHH-TFとオキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表4に示す配合比で混合し、そして、実施例1と同様(高電位化工程を含む)にして正極合剤を作製し、電池No. 15~20を組み立てた。

★と同様にして測定した。表4にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池No. 1の初度の放電持続時間を100として示した。

【0024】

【表4】

【0023】電池No. 15~20について、初度および60℃で7日間保存した後の放電持続時間を実施例1★

| 電池 No. | 正極合剤比(重量) | | | 放電持続時間比 | | 保存後残存率 (B/A) X 100 |
|-----------|------------|----------------|----|---------|--------|-----------------------|
| | 二酸化 マンガ | オキシ水酸化 ニッケル | 黒鉛 | 初度(A) | 保存後(B) | |
| 15 | 95 | 5 | 5 | 105 | 93 | 89 |
| 16 | 90 | 10 | 5 | 113 | 104 | 92 |
| 17 | 80 | 20 | 5 | 124 | 109 | 88 |
| 18 | 50 | 50 | 5 | 144 | 114 | 79 |
| 19 | 20 | 80 | 5 | 150 | 105 | 70 |
| 20 | 10 | 90 | 5 | 157 | 86 | 55 |

(終止電圧0.9V)

【0025】表2~4から明らかなように、オキシ水酸化ニッケルの添加量にかかわらず、270mV以上(v s. Hg/HgO (40wt% KOH))の電位を有する硫酸水溶液で浸漬処理して得られた二酸化マンガと東ソー(株)製アルカリ電池用電解二酸化マンガHH-TFを配合した電池No. 9~20の高温保存後の放電性能は、270mV以下(v s. Hg/HgO (40wt% KOH))の電位を有する東ソー(株)製アルカリ電池用電解二酸化マンガHH-PFを配合した電池No. 1~8よりも向上する。特に、二酸化マンガが

20~90重量%、オキシ水酸化ニッケルが10~80重量%であると、保存性の向上が顕著である。

【0026】本実施例では、高電位化工程の一例として「スラリーを60℃、1時間、攪拌した後、電解二酸化マンガを濾別、水洗、水酸化ナトリウム水溶液による中和および再水洗を行う」こととしたが、これ以外でも電解二酸化マンガを高電位化することができれば、その方法は問わない。

【0027】

【発明の効果】上記のように、本発明によると、二酸化

マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを正極合剤に含むアルカリ電池の自己放電反応を抑制し、保存後も強負荷放電性能を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

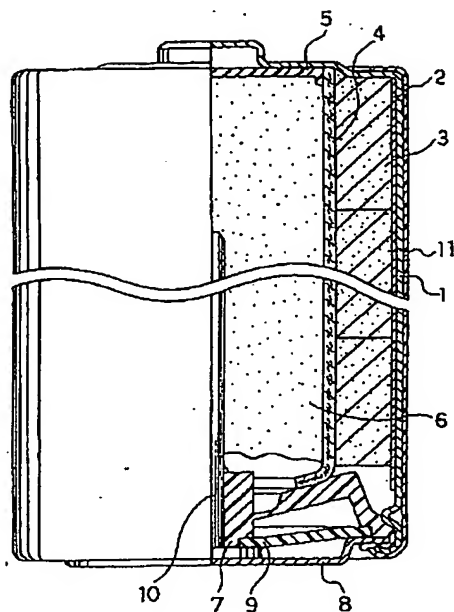
【図1】本発明の一実施例によるアルカリ電池の一部を断面図にした正面図

【符号の説明】

- 1 正極ケース
- 2 黒鉛塗装膜

- 3 正極合剤ペレット
- 4 セパレータ
- 5 絶縁キャップ
- 6 ゲル状負極
- 7 樹脂製封口体
- 8 底板
- 9 絶縁ワッシャー
- 10 負極集電体
- 11 外装ラベル

【図1】



- 1 正極ケース
- 2 黒鉛塗装膜
- 3 正極合剤ペレット
- 6 ゲル状負極

フロントページの続き

(72)発明者 藤原 教子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 元谷 祐司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 泉 秀勝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
Fターム(参考) 5H024 AA02 AA03 AA14 BB07 CC02
CC14 FF32 FF38 HH01 HH04
5H050 AA01 AA10 BA04 CA03 CA05
CA29 CB13 FA17 GA10 HA01
HA18